

3.4 Mehrdimensionale Verteilungen

- stochastische Variablen: $\underline{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$
 $P(\underline{x}) d^n x$... Wahrscheinlichkeit für $[x_1+dx_1, \dots, x_n+dx_n]$
- unabh. stochast. Variable:
 $P(x,y) dx dy = P(x) P(y) dx dy$ (3.29)
... Multiplikationsregel

- Def: Korrelationsfunktion:

$$C_{ij} = \langle (x_i - \langle x_i \rangle)(x_j - \langle x_j \rangle) \rangle \quad (3.30)$$
$$= \langle x_i x_j \rangle - \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle$$

... Kovarianzmatrix

- Wahrscheinlichkeitsdichte für $[x_1+dx_1, \dots, x_{n-1}+dx_{n-1}]$

$$P(x_1, \dots, x_{n-1}) = \int dx_n P(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n) \quad (3.31)$$

- Satz:

Bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x_1 \dots x_k | x_{k+1} \dots x_n)$
für $x_1 \dots x_k$, wenn $x_{k+1} \dots x_n$ mit Sicherheit vorliegen:

$$P(x_1 \dots x_k | x_{k+1} \dots x_n) = \frac{P(x_1, \dots, x_n)}{P(x_{k+1}, \dots, x_n)} \quad (3.32)$$

wobei $P(x_{k+1}, \dots, x_n) = \int dx_1 \dots dx_k P(x_1 \dots x_n)$.

„Beweis“: $\int P(x_1 \dots x_k | x_{k+1} \dots x_n) dx_1 \dots dx_k = 1$! Normierung

bzw.: $P(x_1 \dots x_k | x_{k+1} \dots x_n) P(x_{k+1}, \dots, x_n) = P(x_1, \dots, x_n)$

stochastische unabh. Variable: $P(x|y) = \frac{P(x)P(y)}{P(y)} = P(x)$!

3.5 Zentraler Grenzwertsatz

• zentraler Satz für Stat. Mechanik

• Satz:

Seien x_1, x_2, \dots, x_N voneinander unabhängige Zufallsvariable mit derselben Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(x)$, also insbesondere ist $\langle x_i \rangle = \langle x \rangle$ und $\Delta x_i = \Delta x$.

Dann geht die Zufallsvariable $y = x_1 + x_2 + \dots + x_N$ im Grenzfalle $N \rightarrow \infty$ der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$P(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\Delta y)^2} e^{-\frac{(y - \langle y \rangle)^2}{2(\Delta y)^2}} \quad (3.33)$$

mit $\langle y \rangle = N \langle x \rangle$ und $\Delta y^2 = N \Delta x^2$.

Insbesondere gilt: $\frac{\Delta y}{\langle y \rangle} = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle \sqrt{N}}$ also

Aussagen über y sind für große N scharf.

• Bsp: (i) System nicht wechselwirkender Teilchen (bei Temp. T)
 x_i = Energie des i -ten Teilchens
 y = Gesamtenergie

(ii) Zufallsbewegung („random walk“)
insbes. Brownsche Bewegung



x_i = Zuwachs beim i -ten mikroskop. Schritt
(z.B. durch Stöße der Flüssigkeitsmoleküle)
 y = Position nach N Schritten

• Beweis:

Setze ein: $z(\{x_i\}) = \sum_i \frac{x_i - \langle x \rangle}{N} = \frac{Y - N \langle x \rangle}{N}$ (3.39)

Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$P(z) \stackrel{(38)}{=} \langle \delta(z - z(\{x_i\})) \rangle$$

$$= \int dx_1 \dots dx_N \underbrace{w(x_1) \dots w(x_N)}_{\text{unabh. Ereignisse}} \delta\left(z - \frac{x_1 + \dots + x_N}{N} + \langle x \rangle\right)$$

$$[\delta(z) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz}] = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz} \int dx_1 \dots dx_N w(x_1) \dots w(x_N) e^{-ik \frac{x_1 + \dots + x_N}{N} + ik \langle x \rangle}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz + ik \langle x \rangle} \underbrace{\left[G\left(\frac{k}{N}\right)\right]^N}_{\text{charakt. Fkt. zu } w(x)}$$

mit $G\left(\frac{k}{N}\right) \stackrel{(316)}{\uparrow} \exp\left[-i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2N} \frac{k^2 \langle x^2 \rangle_c}{(\Delta x)^2} + i \frac{1}{6} \frac{k^3 \langle x^3 \rangle_c}{N^{3/2}} + \dots\right]$

Kumulanten einführen $\ln G(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{G(k)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c$

$$P(z) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz - \frac{1}{2} k^2 \Delta x^2 + i \frac{1}{6} \frac{k^3}{N} \langle x^3 \rangle_c} \rightarrow 0, N \rightarrow \infty, \text{ und alle höheren Terme}$$

$\stackrel{(317)}{=} \text{charakt. Fkt. der Gaußschen Verteilung mit } \langle z \rangle = 0 \text{ \& } G = \Delta x$

$$N \rightarrow \infty = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\Delta x)^2} e^{-\frac{z^2}{2\Delta x^2}}$$

mit $P(z) dz = P(y) dy$ und $\frac{dz}{dy} = \frac{1}{N}$

$$\rightarrow P(y) \stackrel{(331)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi N}(\Delta x)^2} e^{-\frac{(y - N \langle x \rangle)^2}{2N(\Delta x)^2}} \quad \text{qed}$$

• Bem.: (3.33) auch gültig für abhängige x_i unter gewissen Bedingungen

4. Kinetische Theorie der Gase

• Studium der makroskopischen Eigenschaften einer großen Zahl von Teilchen, ausgehend von (klassischen) Bewegungsgl.

- Ziele: (i) Einführung der Boltzmann Gl.
- (ii) Herleitung makroskopischer Bewegungsgl.
- (iii) Motivation des zentralen Postulats der Stat. Mech. zur Entropie
- (iv) Diskussion von Irreversibilität anhand der Boltzmann Gl. und H-Theorem

4.1 Der Liouville'sche Satz und Implikationen

- System von N wechselwirkenden Teilchen
Mechanik: dessen Mikrozustand eindeutig bestimmt durch
Orte $q = \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ und
Impulse $p = \{p_1, p_2, \dots, p_N\}$
 $\{q, p\} =$ Punkt im $6N$ dimen. Phasenraum Γ
- Dynamik: Hamiltonsche Bewegung:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad H \dots \text{Hamiltonoperator} \quad (4.1)$$

Zeitumkehrsymmetrie:

$$t \rightarrow -t, \quad p_i \rightarrow -p_i, \quad H(q, p) = H(q, -p)$$

→ (4.1) ist zeitumkehrinvariant

→ zeitumgekehrte Bahnen $q(-t)$ sind auch Lsgn. von (4.1)

also. (4.1) beschreiben reversible Vorgänge

- Problem: Größe des Systems: $N \stackrel{z.B.}{=} 1 \text{ Mol} = 6 \cdot 10^{23}$
→ statistische / Wahrscheinlichkeits-Aussagen

• Führe ein:

Ensemble von Mikrozuständen mit
Wahrscheinlichkeitsdichte $\mathcal{G}(q, p, t)$ in Γ

$\mathcal{G}(q, p, t) d\Gamma$... Wahrscheinlichkeit, Ensemble-
mitglied im Zustand aus
 $d\Gamma = \prod d^3 q_i d^3 p_i$ um $\{q, p\}$
anzutreffen

$\int \rho(q,p,t) d\Gamma = 1$... Normierung!

• Mittelwert für (mikroskopische) Observable $A(q,p)$

$\langle A \rangle = \int d\Gamma \rho(q,p,t) A(q,p)$ (4.3)

• Wahrscheinlichkeit ist Erhaltungsgröße:

$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \left[\rho \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} \right] = 0$ (4.4)

= j ... Wahrscheinlichkeitsstromdichte
... Kontinuitätsgl. für ρ

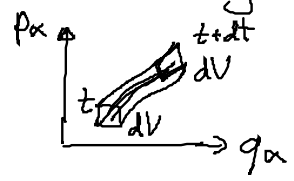
Beweis: Betrachte: $\frac{d}{dt} \int_{\Delta V} \rho d\Gamma$... Übergang

Folgerung:

$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \left[\rho \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} \right]$ mit $\text{div} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q} \\ \frac{\partial}{\partial p} \end{pmatrix} \cdot = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \\ \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \end{pmatrix}$

$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{2N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_\alpha} \dot{q}_\alpha + \frac{\partial \rho}{\partial p_\alpha} \dot{p}_\alpha \right] + \rho \left(\underbrace{\frac{\partial}{\partial q_\alpha} \dot{q}_\alpha}_{= \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial p_\alpha} \dot{p}_\alpha}_{= -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}} \right)$
 $\frac{d\rho}{dt} \quad \quad \quad \left. \begin{matrix} \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \\ -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \end{matrix} \right\} (2)$
 $= 0$

(1) $\frac{d\rho}{dt} = 0$... Ensemble = inkompressible Flüssigkeit



(2) $\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{ \rho, H \} = 0$ (4.5)

... Liouillescher Satz

mit $\{A, B\} = \sum_{i=1}^{2N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_\alpha} \frac{\partial B}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial A}{\partial p_\alpha} \frac{\partial B}{\partial q_\alpha} \right)$ (4.6)

... Poisson-Klammer